

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Dezember 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/100110 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 10/52**

STAMM, Werner [DE/DE]; Kahlenberg 18, 45481 Mülheim an der Ruhr (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/05573**

(74) **Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2003 (27.05.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
02011965.7 29. Mai 2002 (29.05.2002) **EP**

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

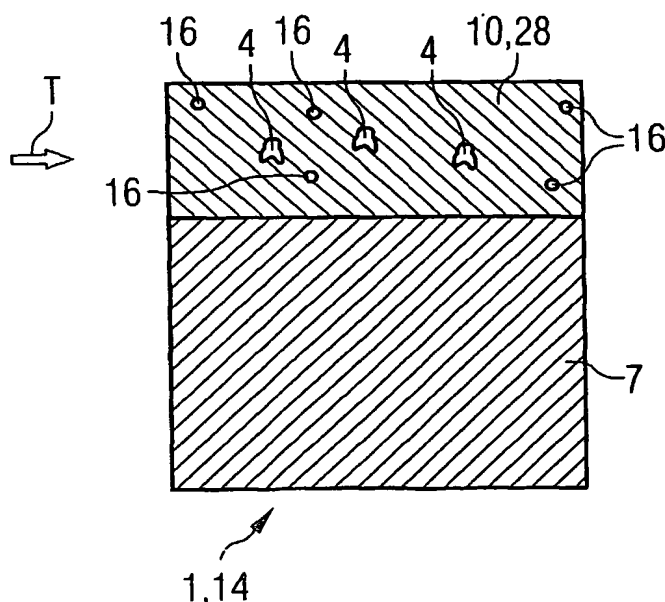
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): REICHE, Ralph** [DE/DE]; Bulgenbachweg 15, 13465 Berlin (DE).

(54) **Title:** METHOD FOR REMOVING AT LEAST ONE PARTIAL AREA OF A COMPONENT MADE OF METAL OR A METALLIC COMPOUND

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON ZUMINDEST EINEM TEILBEREICH EINES BAUTEILS AUS METALL ODER EINER METALLVERBINDUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for removing at least one layer area of a component made of metal or a metal compound. When components are used in high temperature areas, they acquire degraded areas which are removed by means of an acid attack. Removal during said acid treatment is uneven since areas having different acidic solubility behaviour arise as a result of said degradation.. According to the inventive method, the chemical composition and the phase composition of the component (1) can be altered in such a manner that an even removal can take place during the acid treatment.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Entfernung von zumindest einem Schichtbereich eines Bauteils aus Metall oder einer Metallverbindung Bauteile weisen nach dem Einsatz im Hochtemperaturbereich degradierte Bereiche auf, die durch einen Säureangriff entfernt werden. Der Abtrag bei dieser Säurebehandlung ist jedoch ungleichmässig, da durch die Degradation Bereiche entstanden sind, die ein unterschiedliches Säurelösungsverhalten aufweisen. Durch das erfindungsgemässe Verfahren wird die chemische Zusammensetzung und die

Phasenzusammensetzung des Bauteils (1) so verändert, dass ein gleichmässiger Abtrag bei einer Säurebehandlung erfolgt.

1

Verfahren zur Entfernung von zumindest einem Teilbereich
eines Bauteils aus Metall oder einer Metallverbindung

5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von einem
Teilbereich, insbesondere einem Schichtbereich eines aus
Metall oder einer Metallverbindung bestehenden Bauteils, wo-
10 durch sich der Teilbereich nach Anwendung des Verfahrens
leichter entfernen oder abtragen lässt.

Hintergrund der Erfindung

15

In heutigen modernen Energieerzeugungsanlagen, wie z.B. Gas-
turbinenanlagen, spielt der Wirkungsgrad eine wichtige Rolle,
weil dadurch die Kosten für den Betrieb der Gasturbinenanlage
reduziert werden können. Eine Möglichkeit, den Wirkungsgrad
20 zu erhöhen und damit die Betriebskosten zu reduzieren besteht
darin, Einlasstemperaturen eines Verbrennungsgases innerhalb
einer Gasturbine zu erhöhen.

Aus diesem Grunde wurden keramische Wärmedämmschichten ent-
25 wickelt, die auf thermisch belasteten Bauteilen, beispiels-
weise aus Superlegierungen, aufgebracht werden, die alleine
den hohen Einlasstemperaturen auf Dauer nicht mehr Stand hal-
ten könnten.

30 Die keramische Wärmedämmschicht bietet den Vorteil einer
hohen Temperaturresistenz aufgrund ihrer keramischen Eigen-
schaften und das metallische Substrat bietet den Vorteil der
guten mechanischen Eigenschaften in diesem Verbund oder
Schichtsystem.

35

Typischerweise ist zwischen dem Substrat und der keramischen
Wärmedämmschicht eine Haftvermittlungsschicht der Zusammen-

setzung MCrAlY (Hauptbestandteile) aufgebracht, wobei M bedeutet, dass ein Metall aus Nickel, Chrom oder Eisen verwendet wird.

- 5 Die Zusammensetzung dieser MCrAlY-Schichten kann variieren, jedoch unterliegen alle MCrAlY-Schichten trotz der aufliegenden Keramiksicht einer Korrosion oder Degradation durch Oxidation, Sulfidation, Nitridation, Diffusion oder anderen chemischen und/oder mechanischen Angriffen.

10

Die MCrAlY-Schicht degradiert dabei häufig in einem stärkeren Maße als das metallische Substrat, d.h. die Lebensdauer des Verbundsystems aus Substrat und Schicht wird bestimmt durch die Lebensdauer der MCrAlY-Schicht.

- 15 Die MCrAlY-Zwischenschicht ist nach längerem Einsatz nur noch bedingt funktionstüchtig, hingegen kann das Substrat noch voll funktionstüchtig sein.

Es besteht also der Bedarf, die im Einsatz degradierten Bauteile, beispielsweise Turbinenschaufeln, Leitschaufeln oder Brennkammerteile aufzuarbeiten, wobei die korrodierten Schichten der Zonen der MCrAlY-Schicht abgetragen werden müssen, um eventuell neue MCrAlY-Schichten und/oder wiederum eine Wärmedämmschicht aufzubringen. Die Verwendung von vorhandenen benutzten Substraten führt zu einer Kostenreduzierung beim Betrieb von Gasturbinenanlagen.

25

Dabei muss beachtet werden, dass das Design der Turbinenschaufeln nicht verändert wird, d.h. dass ein gleichmäßiger Oberflächenabtrag von Material erfolgt.

30

Weiterhin dürfen keine Korrosionsprodukte zurückbleiben, die bei einer neuen Beschichtung mit einer MCrAlY-Schicht und/oder einer keramischen Wärmedämmschicht eine Fehlerquelle darstellen und zu einer schlechten Haftung der Wärmedämmschicht führen.

35

Ein Verfahren zur Entfernung von Korrosionsprodukten ist aus der US-PS 6,217,668 bekannt. Bei diesem Verfahren wird das korrodierte Bauteil in einem großen Tiegel untergebracht, wobei das Bauteil dort in einem Pulverbett mit einer Aluminiumquelle angeordnet ist. Der Tiegel muss teilweise abgeschlossen und dann in einem Ofen erwärmt werden. Durch den Wärmeprozess wird dem korrodierten Bauteil Aluminium zugeführt, wodurch sich die Bereiche durch eine anschließende Säurebehandlung entfernen lassen, die sich vorher schlechter abtragen ließen, also eine höhere Abtragungsresistenz aufwiesen. Für das Pulverbett wird viel Material benötigt und der Tiegel beansprucht viel Raum im Ofen während der Wärmebehandlung. Der Wärmeprozess dauert wegen der großen Wärmekapazität auch länger.

15

Ein weiteres Verfahren zur Entfernung von Oberflächenschichten von metallischen Beschichtungen ist aus der US-PS 6,036,995 bekannt. Bei diesem Verfahren wird eine Aluminiumquelle als Paste auf ein korrodiertes Bauteil aufgetragen. Das Bauteil mit der Paste muss jedoch erwärmt werden, bis das Aluminium schmilzt, so dass erst dann eine Diffusion von Aluminium in das Bauteil hinein stattfinden kann. Die geschmolzene Aluminiumschicht lässt sich schlecht entfernen, da sie sehr gut auf dem Bauteil haftet.

25

Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung überwindet die beschriebenen Nachteile durch ein Verfahren, wie es im Anspruch 1 beschrieben ist.

30

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Unteransprüchen aufgelistet.

35

Das Diffusionsmittel kann durch einfache bekannte Beschichtungsverfahren wie Plasmaspritzen, Verdampfen, CVD, Packver-

fahren (Bauteil im Pulverbett) oder sonstige Verfahren (Pastenauftrag) aufgebracht werden.

5 In den Figuren sind Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Es zeigen:

Figur 1 ein korrodiertes metallisches Bauteil,
Figur 2 ein Bauteil, bei dem das Diffusionsmittel aufgetragen
10 ist,
Figur 3 das Bauteil gemäß Fig. 2 nach einer Wärmebehandlung,
Figur 4 Bauteile, die einer Säurebehandlung unterzogen werden,
Figuren 5, 6 Bauteile nach einer Säurebehandlung für ein er-
15 findungsgemäßes Verfahren und nach dem Stand der Technik.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

20 Figur 1 zeigt ein Bauteil 1 aus Metall, eine Metalllegierung oder aus einer Metallverbindung, das an einer Oberfläche 13 und/oder im Inneren des Bauteils 1 in zumindest einem Teilbereich Korrosionsprodukte 4 aufweist, die beispielsweise in getrennt voneinander ausgebildeten Gebieten vorhanden sind.
25 Die Korrosionsprodukte 4 können auch zusammenhängend oder auf/unter der ganzen Oberfläche 13 vorhanden sein, also auch eine Korrosionsschicht 4 bilden.
Einen Teilbereich 28 stellt bspw. der gestrichelt umrandete Bereich dar.
30 Das Bauteil 1 kann massiv oder eine Schicht oder ein Bereich eines Verbund- oder Schichtsystems 14 sein. Bei einem Schichtsystem 14 ist ein Substrat 7 aus Metall oder Keramik vorhanden, auf dem die metallische Schicht 10, beispielsweise eine MCrAlY-Schicht aufgebracht ist, wobei M bedeutet, dass
35 ein Metall aus Nickel, Chrom oder Eisen verwendet wird.

Der Teilbereich 28 kann auch ein Teilbereich der Schicht 10 sein oder die ganze Schicht 10 des Schichtsystems 14 und/oder Teil des metallischen Substrats 7 darstellen.

- 5 Die Korrosionsprodukte 4 haben sich während des Einsatzes des Bauteils 1 gebildet und sind für den weiteren Einsatz des Bauteils unerwünscht und müssen entfernt werden. Dies geschieht häufig durch eine Behandlung in einem Säurebad.
- 10 Es kommt jedoch vor, dass das Material des Bauteils 1 unter oder über der Schicht 10 degradierte Bereiche und/oder die Korrosionsprodukte 4 ein unterschiedliches Reaktionsvermögen in einem Säurebad aufweisen, d.h. abtragungsresistenter sind. Das unterschiedliche Lösungsverhalten im Säurebad ist verursacht durch das unterschiedliche Lösungsverhalten der Korrosionsprodukte 4 oder weil eine ursprüngliche Zusammensetzung des Materials des Bauteils 1 oder der Schicht 10 sich verändert hat, z.B. weil das Korrosionsprodukt 4 einem Bereich des Bauteils 1 im Bereich um das Korrosionsprodukt 4 eine Komponente entzieht und dort ein Verarmungsgebiet erzeugt. Daher kommt es zu einem ungleichmäßigen Abtrag oder zu keinem Abtrag der Korrosionsprodukte 4 bzw. dem Material in dem Verarmungsgebiet.
- 20
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Korrosionsprodukte bzw. die veränderten Schicht- oder Grundwerkstoffbereiche vollständig und gleichmäßig mit dem Material des Bauteils 1 oder der Schicht 10 zu entfernen.
- 30 Dabei kann beispielsweise in einem ersten Verfahrensschritt eine grobe Abtragung der Korrosionsprodukte 4 oder andere Bereiche durch mechanische Verfahren, wie z.B. Sandstrahlen und/oder chemischen Mittel, wie z.B. Säurebad erfolgen.
- 35 In einem weiteren Verfahrensschritt (Fig. 2) wird ein mehrkomponentiges Diffusionsmittel 16 auf das korrodierte Bauteil 1 auf die Oberfläche 13, insbesondere in dem Bereich mit dem

Korrosionsprodukten 4 oder auf die Korrosionsschicht 4 bspw. aufgetragen oder zumindest eine Komponente des Diffusionsmittels 16 diffundiert direkt aus der Gasphase in das Bauteil 1, wobei die Korrosionsprodukte 4 in diesem Beispiel die abtragungsresistentere Bereiche darstellen.

5 Das Diffusionsmittel 16 enthält bspw. zwei Komponenten, die beide durch eine Wärmebehandlung in die Schicht 10 oder das Bauteil 1 hineindiffundieren und dort die chemische Zusammensetzung und Werkstoffe verändern. Durch das Eindiffundieren und die Wärmebehandlung können sich auch neue Phasen bilden, die sich durch ein Säurebad 19 (Fig. 4) leichter entfernen lassen.

Figur 3 zeigt ein Bauteil gemäß Figur 2, bei dem das Diffusionsmittel 16 aufgrund einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur T vollständig in die Schicht 10 hineindiffundiert ist. Die Schicht 10 stellt den abzutragenden Teilbereich 28, der nicht nur aus abtragungsresistentere Bereichen besteht. Das Diffusionsmittel 16 ist zumindest zweikomponentig. Zumin-

15 dest eine Komponente des Diffusionsmittels 16 ist bspw. metallisch wie z.B. Aluminium. Eine weitere metallische Komponente stellt bspw. Kobalt dar. Weitere Komponenten können Silizium oder Kohlenstoff sein.

25 Besonders gut funktioniert das Verfahren, wenn Kobalt und Aluminium als Komponenten des Diffusionsmittels 16 in den Teilbereich 28 hineindiffundieren.

Im Beispiel einer MCrAlY-Schutzschicht ($M = \text{Fe, Ni, Co}$) wird die Rückbildung der γ' -Phase verhindert.

30 Andererseits erfolgt durch eine Anreicherung der MCrAlY-Schicht mit Aluminium und/oder Kobalt die Umsetzung von γ und γ' -Phase in eine Aluminium-reiche β -Phase.

Die Anreicherung mit den Elementen oder die beschriebene Phasenumwandlung bewirkt, dass ein verbesserter Säureangriff

35 möglich ist.

Figur 4 zeigt zwei Bauteile, die in einem Säurebad 19 angeordnet sind oder einem Säureangriff ausgesetzt sind.

Das Bauteil 1 oder das Schichtsystem 14 und ein Bauteil 22 nach dem Stand der Technik, bei dem das erfindungsgemäße Verfahren nicht angewendet wurde, weisen Korrosionsprodukte 4 auf und sind die selbe Zeit dem Säureangriff ausgesetzt.

Figur 5 zeigt das Bauteil 22 nach der Säurebehandlung.

Das Bauteil 22 weist noch säureresistente Bereiche 25 auf, die bei dem Säureangriff nicht oder weniger abgetragen wurden, so dass ein ungleichmäßiger Abtrag eines Schichtbereichs des Bauteils 22 erfolgte.

Hingegen zeigt Figur 6 ein Bauteil 1 oder Schichtsystem 14, bei dem ein gleichmäßiger Abtrag eines Schichtbereichs des Bauteils 1 oder der Schicht 10 erfolgte.

Durch das Eindiffundieren des Diffusionsmittels 16 kann der Teilbereich 28 auch so spröde geworden sein, dass sich der Teilbereich 28 durch eine mechanische Behandlung (Sandstrahlen, Ultraschall, Trockeneisstrahlen) entfernen lässt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von zumindest einem Teilbereich,
insbesondere Schichtbereich eines Bauteils aus Metall
5 und/oder aus zumindest einer Metallverbindung,
bei dem ein Abtrag des Teilbereichs durch eine Säurebe-
handlung oder eine mechanische Behandlung erfolgt,
wobei in einem Zwischenschritt ein zumindest zweikomponen-
tiges Diffusionsmittel (16) zumindest in den Teilbereich
10 (28) des Bauteils (1) hineindiffundiert,
wobei zumindest zwei Komponenten des Diffusionsmittels
(16) metallisch sind, die in das Bauteil (1)
hineindiffundieren.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

bei dem zumindest eine Komponente des Diffusionsmittels
(16) metallisch ist.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

25 eine Komponente des Diffusionsmittels (16) aus Aluminium
ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
30 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

eine Komponente des Diffusionsmittels (16) aus Kobalt ist.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

9

bei dem das zweikomponentige Diffusionsmittel (16) aus Kobalt und Aluminium besteht.

5 6. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

das Diffusionsmittel (16) auf eine Oberfläche (13) des Bauteils (1) aufgebracht wird.

10

7. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

15 das Diffusionsmittel (16) durch Plasmaspritzen aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6,
20 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

das Diffusionsmittel (16) durch Verdampfen aufgebracht wird.

25

9. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

30 das Diffusionsmittel (16) durch CVD (chemical vapour deposition) aufgebracht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

35

das Diffusionsmittel (16) durch ein Packverfahren auf das aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

5

durch das Eindiffundieren zumindest eine Phasenänderung in
dem Bauteil (1) oder dem Teilbereich (28) bewirkt wird.

10 12. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

der Teilbereich (28) eine MCrAlY-Schicht (10) ist,
wobei M für ein Element Eisen, Kobalt oder Nickel steht.

15

1/2

FIG 1

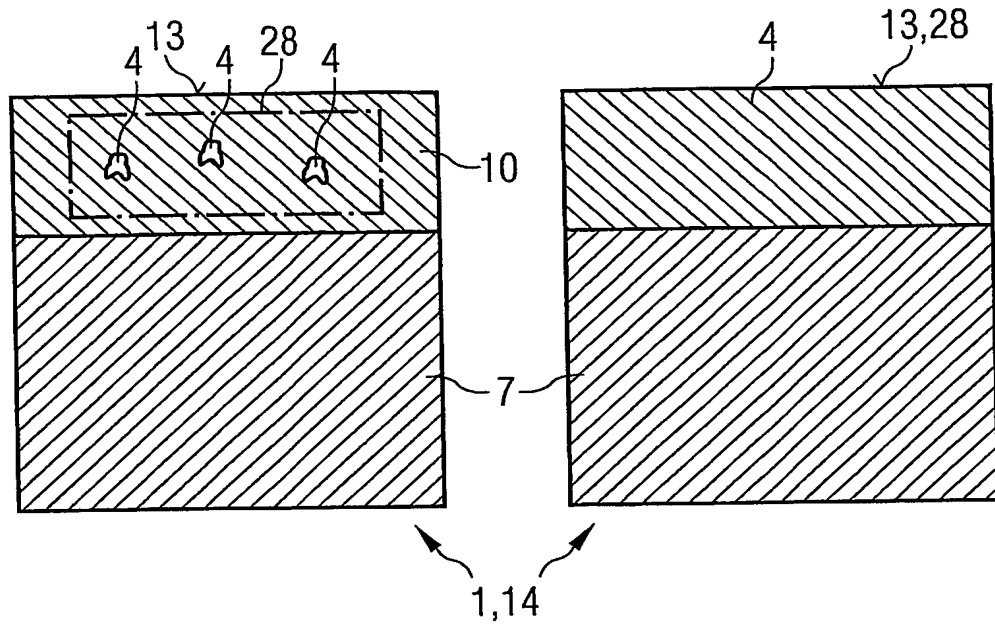


FIG 2

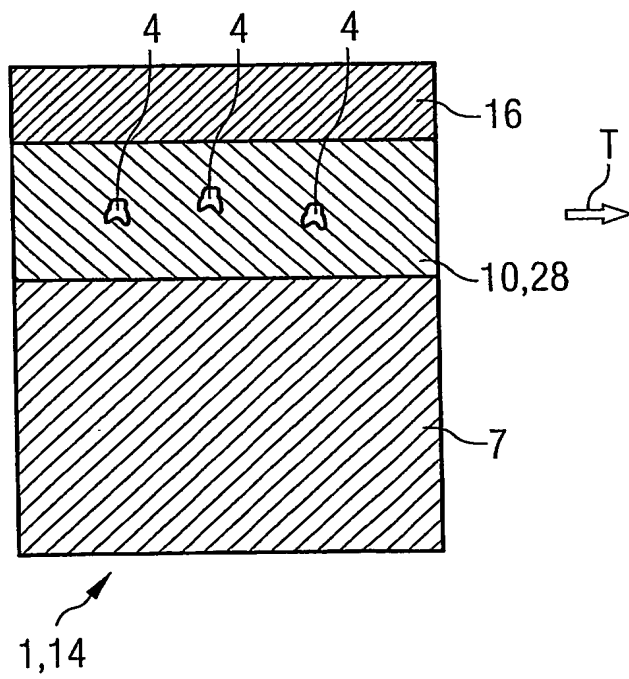


FIG 3

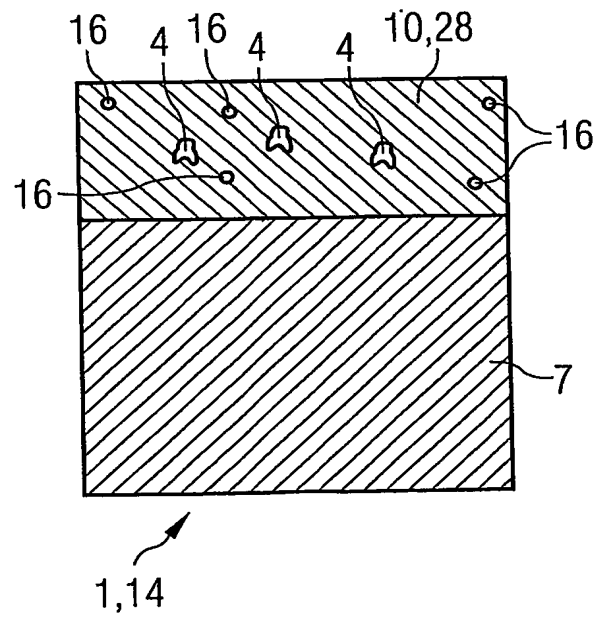


FIG 4

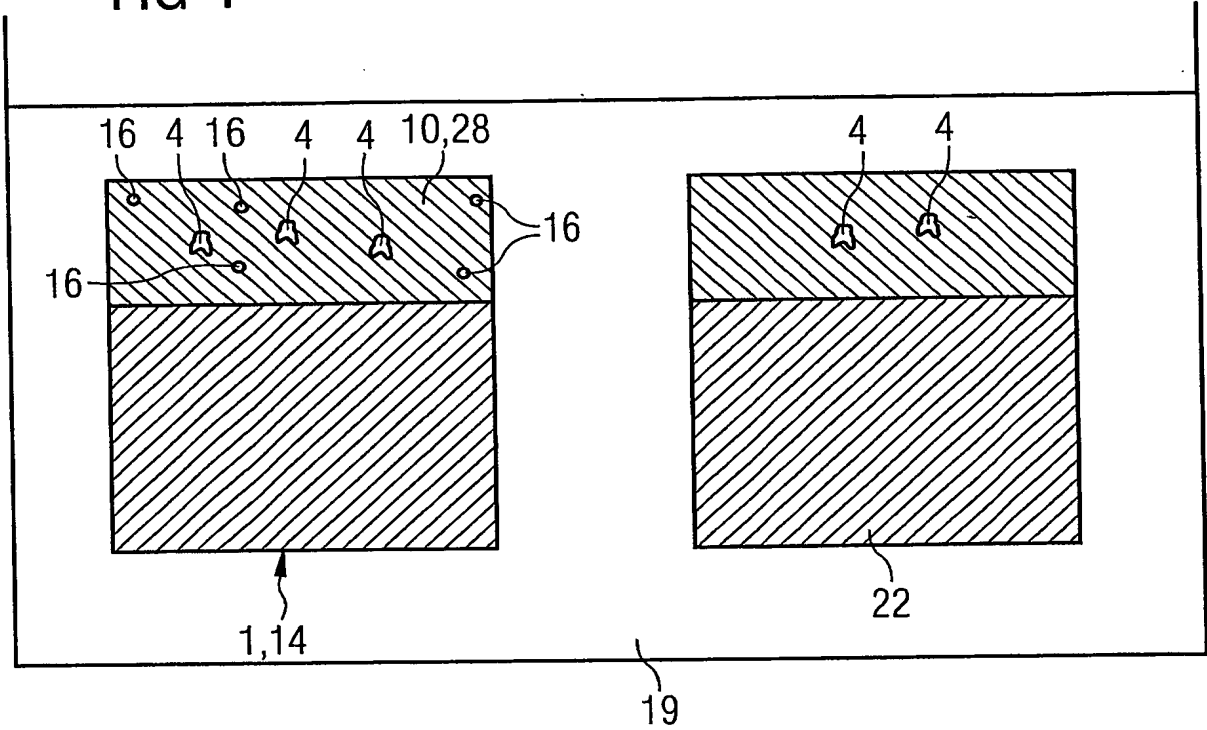


FIG 5

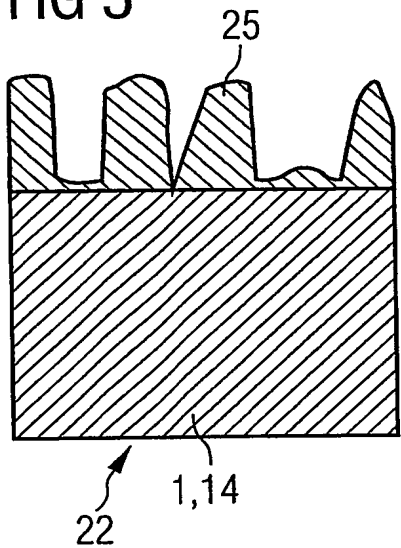


FIG 6

